

(1)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203595

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-398724 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.12.2000 (72)Inventor : SUZUKI SATORU

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolytic solution and the non-aqueous electrolytic solution secondary battery using this electrolytic solution which can constitute the secondary battery which cannot cause a rapid temperature rise or the like easily at the time of over charge or the like.

SOLUTION: The non-aqueous electrolytic solution for lithium secondary batteries has oxidization potential of Li standard of 4.4 V or more and 5.2 V or less. As for this non-aqueous electrolytic solution, it is desirable to contain a first non-aqueous solvent (for example, ethylenecarbonate and/or diethylenecarbonate) whose oxidization potential of Li standard is 5.3 V or more, and a second non-aqueous solvent (for example, 1 and 2-methoxyethane) whose oxidization potential of Li standard is 4.2 V or more and 5 V or less. Moreover, the non-aqueous electrolytic solution for the secondary batteries contains 100 weight parts of the first non-aqueous solvent, and the second non-aqueous solvent of 0.1 to 5 weight parts having lower oxidization potential than this first non-aqueous solvent. The non-aqueous electrolytic solution secondary battery uses this non-aqueous electrolytic solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-203595
(P2002-203595A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テマコード(参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-398724(P2000-398724)

(22)出願日 平成12年12月27日(2000.12.27)

(71)出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(72)発明者 鈴木 哲
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(74)代理人 100094190
弁理士 小島 清路
Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK03 AL02 AL06 AL07
AL08 AL12 AM03 AM04 AM05
AM07 CJ14 HJ01 HJ18

(54)【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 過充電時等にも急激な温度上昇等を起こしにくい二次電池を構成できる非水電解液、およびこの電解液を用いた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、Li基準の酸化電位が4.4V以上5.2V以下であることを特徴とする。この非水電解液は、Li基準の酸化電位が5.3V以上である第一の非水溶媒(例えばエチレンカーボネートおよび/またはジエチレンカーボネート)と、4.2V以上5V未満である第二の非水溶媒(例えば1,2-ジメトキシエタン)と、を含有することが好ましい。また、本発明の二次電池用非水電解液は、第一の非水溶媒100重量部と、この第一の非水溶媒よりも酸化電位の低い第二の非水溶媒0.1~5重量部と、を含有することを特徴とする。本発明の非水電解液二次電池は、本発明の非水電解液を用いたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム二次電池用の非水電解液であつて、Li基準の酸化電位が4.4V以上5.2V以下であることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 Li基準の酸化電位が5.3V以上である第一の非水溶媒と、Li基準の酸化電位が4.2V以上5V未満である第二の非水溶媒と、を含有する請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 上記第一の非水溶媒はエチレンカーボネットおよびジエチレンカーボネットの少なくとも一方であり、上記第二の非水溶媒は1,2-ジメトキシエタンである請求項1または2記載の非水電解液。

【請求項4】 二次電池用の非水電解液であつて、該非水電解液の主成分をなす第一の非水溶媒と、該第一の非水溶媒よりも酸化電位が低く、該第一の非水溶媒100重量部に対して0.1～5重量部の割合で添加された第二の非水溶媒と、

を含有することを特徴とする非水電解液。

【請求項5】 上記第一の非水溶媒の酸化電位はLi基準で5.3V以上であり、

上記第二の非水溶媒の酸化電位はLi基準で3.5V以上5V未満であり、

上記非水電解液全体の酸化電位はLi基準で4.4V以上5.2V以下であることを特徴とする請求項4記載の非水電解液。

【請求項6】 請求項1から5のいずれか一項記載の非水電解液を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池等の電解液として用いられる非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池等のように非水電解液を用いた二次電池は、水系電解液を用いた二次電池とは異なり水の分解電圧(約3V)を考慮する必要がないことから、高電圧設計が可能である等の特長を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような非水電解液電池は、内部短絡等により電池温度がある程度高くなると、電極材料と非水系電解液との反応等により電池温度が異常に上昇する場合がある。この異常な温度上昇を防止するために、特開平6-290793号公報には、LiPF₆を重合触媒として重合可能なモノマー(ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン等)を非水系電解液に添加することにより、電池温度の上昇時における正極材料と非水系電解液との反応を抑制した非水系電解液電池が開示されている。

【0004】 一方、充電時において充電装置の故障等に

より過充電を受けた場合等にも、電池温度が急激に上昇することがある。例えればリチウム二次電池において過充電がある程度(通常は内部電圧が5.2V程度)を超えて進行すると、正極材料からの過剰なLi脱離により活性酸素が放出される。この活性酸素と電解液とが激しく反応することにより電池温度が急上昇する。また、Liが過剰に脱離した正極材料は反応性が高められているので、電池温度の上昇により正極材料と電解液との反応が起りやすくなり、この正極材料と電解液との反応熱のために電池温度がさらに上昇する場合もある。

【0005】 本発明の目的は、非水電解液二次電池の電解液として用いられた場合、過充電時等にも急激な温度上昇等を起こしにくい電池を構成することのできる非水電解液を提供することにある。本発明の他の目的は、上記非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するためには、請求項1記載の非水電解液は、リチウム二次電池用の非水電解液であつて、Li基準の酸化電位が4.4V以上5.2V以下であることを特徴とする。請求項2記載の非水電解液は、請求項1記載の非水電解液において、Li基準の酸化電位が5.3V以上である第一の非水溶媒と、Li基準の酸化電位が4.2V以上5V未満である第二の非水溶媒と、を含有することを特徴とする。請求項3記載の非水電解液は、請求項1または2記載の非水電解液において、上記第一の非水溶媒はエチレンカーボネットおよびジエチレンカーボネットの少なくとも一方であり、上記第二の非水溶媒は1,2-ジメトキシエタンであることを特徴とする。

【0007】 ここで、上記「酸化電位」とは、上記溶媒または上記電解液に電位をかけたとき、この溶媒または電解液が酸化分解され始める電位(例えはLiを基準とした電位)をいう。この酸化電位はサイクリックボルタノメトリー等により測定することができる。

【0008】 請求項1記載の非水電解液は、Li基準の酸化電位が4.4V以上5.2V以下であり、好ましくは4.5V以上5.1V以下、より好ましくは4.6V以上5.0V以下である。この非水電解液は、リチウム電池の通常の使用における電位範囲(4.2～4.3V)よりも高い酸化電位を有するので、通常時に分解されることはない。また、この非水電解液の酸化電位は、過充電時において正極材料からの過剰なLi脱離が生じる電位範囲よりは低い。したがって、この非水電解液を用いたリチウム電池の内部電位が過充電等により通常の使用範囲を超えて上昇した場合、正極材料からの過剰なLi脱離が生じる電位にまで到達する前に、非水電解液の分解反応が始まる。この非水電解液の分解反応により余剰の電流が消費されるので、内部電位のそれ以上の上昇は抑えられ、正極材料からの過剰なLi脱離が回避さ

れる。すなわち、過剰なLi脱離により発生した活性酸素やLi脱離後の正極材料と、電解液との急激な反応を防止することができる。

【0009】上記非水電解液は、上記範囲の酸化電位を有する一種類の非水溶媒からなるものであってもよく、二種類以上の非水溶媒を混合して上記範囲の酸化電位に調整されたものであってもよい。電池性能等の点からは、通常は二種類以上の非水溶媒を混合してなる非水電解液が好ましい。二種類以上の非水溶媒を混合してなる非水電解液の好ましい例としては、例えば請求項2記載のように、Li基準の酸化電位が5.3V以上（より好ましくは5.4V以上、さらに好ましくは5.5V以上）である第一の非水溶媒と、Li基準の酸化電位が4.2V以上5V未満（より好ましくは4.3V以上4.9V以下、さらに好ましくは4.4V以上4.8V以下）である第二の非水溶媒と、からなるものが挙げられる。第二の非水溶媒の酸化電位が4.2V未満であると、この非水電解液を用いたリチウム二次電池の通常の使用時において第二の非水溶媒が酸化分解される場合がある。

【0010】上記第一の非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチレンカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメチルエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、酢酸メチル、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）等から選択される一種の非水溶媒からなるか、あるいは二種以上の非水溶媒からなる混合溶媒であって、その全体としての酸化電位がLiを基準として5.3V以上であるものを使用することができる。このうち、EC、DECまたはこれらの混合物からなる第一の非水溶媒が特に好ましい。なお、第一の非水溶媒が二種以上の非水溶媒からなる場合、第一の非水溶媒を構成する各非水溶媒の酸化電位はいずれも上記範囲にあることが好ましいが、第一の非水溶媒の全体としての酸化電位が上記範囲にあれば、この第一の非水溶媒を構成する各非水溶媒のうち一種または二種以上の酸化電位が上記範囲外（例えば5V以上5.3V未満）であってもよい。

【0011】また、上記第二の非水溶媒としては、酸化電位が4.2V以上5V未満である非水溶媒、例えば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジプロポキシエタン、3-メチル-2-オキサソリノン等から選択される一種または二種以上を用いることができる。このうち、1,2-ジメトキシエタンが特に好ましい。

【0012】第一の非水溶媒と第二の非水溶媒との使用割合は、非水電解液の酸化電位を上記範囲に調整することができれば特に限定されるものではない。通常は、第一の非水溶媒100重量部に対する第二の非水溶媒の添加量（第二の非水溶媒が二種以上の非水溶媒からなる場

合にはその合計量として）を0.1～10重量部とすることが好ましく、より好ましくは0.2～8重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。第二の非水溶媒の添加量が0.1重量部未満では、酸化電位調整等の添加効果が得られにくい。一方、第二の非水溶媒の添加量が10重量部を超えると、この電解液を用いたリチウム二次電池が容量維持率の低下しやすいものとなる場合がある。さらに、上記第一の非水溶媒および上記第二の非水溶媒以外に、Li基準の酸化電位が4.2V未満である第三の非水溶媒を含有してもよい。この第三の非水溶媒の含有量は、第一の非水溶媒と第二の非水溶媒との合計量100重量部に対して5重量部以下（より好ましくは1重量部以下）とすることが好ましい。

【0013】また、請求項4記載の非水電解液は、二次電池用の非水電解液であって、該非水電解液の主成分をなす第一の非水溶媒と、該第一の非水溶媒よりも酸化電位が低く、該第一の非水溶媒100重量部に対して0.1～5重量部の割合で添加された第二の非水溶媒と、を含有することを特徴とする。請求項5記載の非水電解液は、請求項4記載の非水電解液において、上記第一の非水溶媒の酸化電位はLi基準で5.3V以上であり、上記第二の非水溶媒の酸化電位はLi基準で3.5V以上5V未満であり、上記非水電解液全体の酸化電位はLi基準で4.4V以上5.2V以下であることを特徴とする。

【0014】請求項4記載の非水電解液は、主成分たる第一の非水溶媒に第二の非水溶媒を添加することにより、第二の非水溶媒を添加しない場合に比べて非水電解液全体としての酸化電位を低くしている。この酸化電位は、第二の非水溶媒の種類および添加量を適当に選択することにより、上記非水電解液を使用してなる二次電池（例えばリチウム二次電池）が通常使用される電位範囲よりも高く、かつ過充電時にこの二次電池の電極材料あるいは電極材料に起因して発生する化学種（以下、「電極材料等」という。）が電解液と反応を起こす電位よりも低い範囲となるように設定することができる。非水電解液の酸化電位をこの範囲に設定することにより、過充電による余剰の電流を、電極材料等と電解液との急激な反応ではなく、電解液の分解反応によって消費させることができる。第一の非水溶媒100重量部に対する第二の非水溶媒の添加量（第二の非水溶媒が二種以上の非水溶媒からなる場合にはその合計量）は0.1～5重量部であり、好ましくは0.5～4重量部である。第二の非水溶媒の添加量が0.1重量部未満では酸化電位の調整効果が得られない。一方、第二の非水溶媒の添加量が5重量部を超えると、この電解液を用いた二次電池が容量維持率の低下しやすいものとなる場合がある。

【0015】請求項4記載の発明において、第一の非水溶媒の酸化電位はLi基準で5.3V以上（より好ましくは5.4V以上、さらに好ましくは5.5V以上）で

あることが好ましい。一方、第二の非水溶媒の酸化電位はLi基準で3.5V以上5V未満（より好ましくは4.0V以上4.9V以下、さらに好ましくは4.3V以上4.8V以下）であることが好ましい。第二の非水溶媒の酸化電位が3.5V未満であると、この非水電解液を用いた非水電解液二次電池の通常の使用時において第二の非水溶媒が酸化分解される場合がある。なお、第二の非水溶媒の酸化電位の好ましい範囲は、この非水電解液の用途（二次電池の種類）によって異なる。すなわち、この非水電解液を用いた二次電池の通常の使用における電位範囲よりも高い酸化電位を有する第二の非水溶媒が好ましい。そして、上記非水電解液全体の酸化電位は、Li基準で4.4V以上5.2V以下（より好ましくは4.5V以上5.1V以下、さらに好ましくは4.6V以上5.0V以下）であることが好ましい。

【0016】上記第一の非水溶媒としては、請求項1～3記載の非水電解液に用いられる第一の非水溶媒と同様のもの等から選択される一種または二種以上を用いることができる。また、上記第二の非水溶媒としては、請求項1～3記載の非水電解液に用いられる第二の非水溶媒に加えて、Li基準の酸化電位が3.5V以上4.2V未満である非水溶媒、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等を使用することができる。これらのうち一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。さらに、Li基準の酸化電位が3.5V未満である第三の非水溶媒を含有してもよい。この第三の非水溶媒の含有量は、第一の非水溶媒と第二の非水溶媒との合計量100重量部に対して5重量部以下（より好ましくは1重量部以下）とすることが好ましい。

【0017】そして、請求項6記載の非水電解液二次電池は、請求項1から5のいずれか一項記載の非水電解液を用いたことを特徴とする。この非水電解液は、上記非水溶媒に加えて、この非水電解液二次電池の種類に応じた電解質を含有する。例えば、この非水電解液二次電池がリチウム二次電池用である場合には、従来のリチウム二次電池に用いられる各種リチウム塩、例えばLiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiClO₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiC₄F₉SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、SiC(CF₃SO₂)₂等から選択される一種または二種以上を用いることができ、これらのうちLiPF₆、LiBF₄が好ましい。電解液中における電解質の濃度は、通常0.05～10mol/L程度であり、好ましくは0.1～5mol/L程度である。

【0018】この非水電解液二次電池の他部を構成する材料は、この非水電解液二次電池の種類に応じて適当なものを選択すればよい。例えば、この電池がリチウム二次電池である場合の正極としては、アルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔等の金属箔からなる集電体の表面に、LiMn₂O₄等のリチウムマンガン酸化物、LiNiO₂等のリチウムニッケル酸化物、LiCoO₂等のリチウム

ムコバルト酸化物、LiFeO₂等のリチウム鉄酸化物等からなる正極活性物質と、カーボンブラック、黒鉛、ピッチャーコークス等からなる導電化材と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等からなる接着剤と、を含有する正極活性物質層を形成してなるものを用いることができる。また、この電池がリチウム二次電池である場合の負極としては、アルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔等の金属箔からなる集電体の表面に、アモルファスカーボン、グラファイト等の炭素材料あるいはSi、Sn、In等の金属とLiとの合金または酸化物等からなる負極活性物質、およびPVDF等の接着剤を含有する負極活性物質層を形成したもの要用いることができる。あるいは、負極として金属リチウムを用いてもよい。

【0019】請求項6記載の非水電解液二次電池は、請求項1～5に記載の非水電解液を用いて構成されているので、過充電等により通常の使用範囲を超えて内部電位が上昇した場合にも、電極材料等と電解液との急激な反応を防止することができる。この非水電解液二次電池は、電池の内圧が所定値以上に上昇したときこの内圧を解放するための、安全弁等の機構を備えることが好ましい。過充電等によって電解液の分解反応がある程度進行した場合には、この安全弁の作動等により内圧を解放することができる。また、この安全弁の作動にともなって直接的または間接的に外部からの電流供給が遮断される電池構造として、それ以上の過充電を防止することもできる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。なお、以下において「酸化電位」とは、いずれもLiを基準とした酸化電位をいう。

【0021】(1) 非水電解液の調整および酸化電位測定

1mol/LのLiPF₆を含むECとDECとの重量比=3:7の混合溶媒(実験例9)に、この混合溶媒よりも酸化電位の低い1,2-ジメトキシエタン(酸化電位4.5V;以下、「DME」と表す。)、またはこの混合溶媒よりも酸化電位の高いブチレンカーボネート

(酸化電位5.9V;以下、「BC」と表す。)を、ECとDECとの合計量100重量部に対してそれぞれ1、3、5、10重量部の割合で添加混合することにより、実験例1～8の非水電解液を調整した。各非水電解液の非水溶媒組成を表1に示す。なお、EC/DEC=3:7混合溶媒の酸化電位は5.5Vである。

【0022】

【表1】

表 1
7

| | EC/DEC (重量部) | DME (重量部) | BC (重量部) |
|-------|-----------------|--------------|-------------|
| 実験例 1 | 100 | 1 | — |
| 実験例 2 | 100 | 3 | — |
| 実験例 3 | 100 | 5 | — |
| 実験例 4 | 100 | 10 | — |
| 実験例 5 | 100 | — | 1 |
| 実験例 6 | 100 | — | 3 |
| 実験例 7 | 100 | — | 5 |
| 実験例 8 | 100 | — | 10 |
| 実験例 9 | 100 | — | — |

【0023】実験例1、実験例5および実験例9の非水電解液につき、Liを基準電極としたサイクリックボルタノメトリーにより電位に対する電流の挙動を測定し、図1に示す特性図から酸化電位を読み取った。他の非水電解液についても同様にして酸化電位を求めた。各実験例の非水電解液と酸化電位との関係を図2に示す。図2から判るように、5.5Vの酸化電位を有するEC/EC混合溶媒に、少量の(0.5重量部程度以上の)DMEを添加することにより、非水電解液の酸化電位が5.2V以下に低下した。一方、BCを添加した場合には添加前に比べて酸化電位が上昇した。

【0024】(2) 非水電解液二次電池の作製および評価

正極集電体としてアルミニウム箔、正極活性物質としてLiNiO₂、負極集電体として銅箔、負極活性物質としてグラファイト、セパレータとして多孔質ポリエチレンフィルムを使用し、実験例1～9の非水電解液をそれぞれ電解液として18650型の巻回式リチウム二次電池を*

* 作製した。なお、この二次電池には安全弁が設けられている。

【0025】(2-1) 容量維持率の評価

得られた非水電解液電池に対して下記条件で充放電サイクル試験を行い、電池容量の耐久性能を評価した。その結果を図3に示す。図3において、縦軸は耐久試験開始時を100%としたときの電池容量(容量維持率)、横軸はDMEまたはBCの添加量(重量部)である。

【充放電サイクル試験条件】

10 試験温度: 60°C

充放電サイクル: 「1Cで充電(4.1Vまで)→休止10分→1Cで放電(3.0Vまで)→休止10分」のサイクルを500回繰り返す。

【0026】図3に示すように、EC/DEC 100重量部に対してDME 10重量部を含有する実験例4の非水電解液を用いた電池では、耐久性能(容量維持率)の低下がみられた。したがって、EC/DEC = 7/3からなる第一の非水溶媒に、第二の非水溶媒としてDMEを添加する系においては、第一の非水溶媒100重量部20に対する第二の非水溶媒の添加量を5重量部以下することが好ましい。

【0027】(2-2) 過充電時の挙動

実施例1、2、5、6および9の非水電解液を用いて作製した上記の電池につき、過充電時の挙動を観察した。実験は、各非水電解液につき5個の電池を用いて行った(n=5)。過充電条件は1Cで二時間までとし、充電中に急激な圧力上昇または急激な温度上昇がみられた場合にはその時点で過充電を停止した。

【0028】

30 【表2】

表 2

| | 添加剤 (重量部) | 実験終了時の状態(個) | | |
|-------|--------------|-------------|---------|---------|
| | | 開弁 | 急激な圧力上昇 | 急激な温度上昇 |
| 実験例 1 | DME (1) | 5 | 0 | 0 |
| 実験例 2 | DME (3) | 5 | 0 | 0 |
| 実験例 5 | BC (1) | 0 | 3 | 2 |
| 実験例 6 | BC (3) | 0 | 2 | 3 |
| 実験例 9 | なし | 3 | 1 | 1 |

【0029】表2から判るように、酸化電位が5.5Vである実験例9の非水電解液を用いた電池に比べて、DMEの添加により酸化電位を5.2V以下とした非水電解液(実験例1、2)を用いた電池では、圧力や温度の急激な上昇が防止されていた。これは、過充電による余剰の電流が、電極材料等と電解液との急激な反応ではなく、電解液の分解反応に消費されたためと考えられる。電解液の分解による内圧の上昇は、安全弁の作動という予め用意された内圧開放手段により解消されたものと推察される。一方、BCの添加により酸化電位を5.5V

よりも高くした非水電解液(実験例5、6)を用いた電池では、実験例9の非水電解液を用いた電池に比べて、過充電時に圧力や温度の急激な上昇を起こしやすくなる傾向がみられた。

【0030】以上のように、従来の非水電解液組成に相当する実験例9の非水電解液に、汎用溶媒であるDMEを少量(例えばEC/DEC 100重量部に対して1～5重量部)添加することにより、電池性能(容量維持率等)への影響を抑えつつ、過充電時の電極材料等と電解液との反応を防止することができた。

【0031】

【発明の効果】請求項1記載の非水電解液は、リチウム電池の通常の使用における電位範囲よりも高く、かつ過充電時等に正極材料からの過剰なLi脱離が生じる電位範囲よりは低い酸化電位を有する。したがって、この非水電解液を用いたリチウム電池の内部電位が過充電等により通常の使用範囲を超えて上昇した場合、正極材料からの過剰なLi脱離が生じる電位にまで到達する前に非水電解液の分解反応が始まるので、正極材料等と電解液との急激な反応を防止することができる。

【0032】請求項4記載の非水電解液は、主成分たる第一の非水溶媒に少量の第二の非水溶媒を添加することにより非水電解液の酸化電位を低くしている。これにより、この非水電解液を使用してなる二次電池が通常使用される電位範囲よりも高く、かつ過充電時等にこの二次電池の電極材料等が電解液と反応を起こす電位よりも低*

*い範囲となるように設定すれば、請求項1記載の非水電解液と同様に、電極材料等と電解液との急激な反応を防止することができる。

【0033】請求項6記載の非水電解液二次電池は、本発明の非水電解液を用いて構成されているので、過充電等により通常の使用範囲を超えて内部電位が上昇した場合にも、電極材料等と電解液との急激な反応を防止することができる。

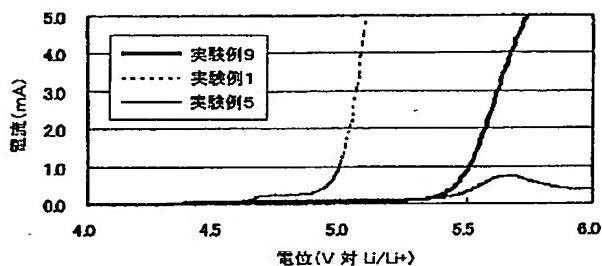
【図面の簡単な説明】

10 【図1】実験例の非水電解液の、電位と電流との関係を示す特性図である。

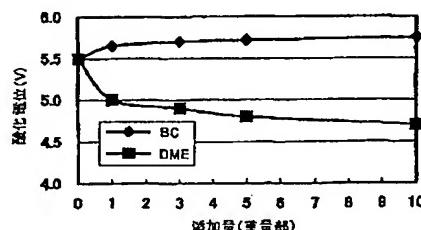
【図2】非水電解液組成と酸化電位との関係を示す特性図である。

【図3】非水電解液組成と容量維持率との関係を示す特性図である。

【図1】



【図2】



【図3】

